

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-331220

(43)Date of publication of application : 14.12.1993

(51)Int.Cl.

C08F 8/00
C08F 2/44
// C08F299/00

(21)Application number : 04-165503

(71)Applicant : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.06.1992

(72)Inventor : HIBINO HIROSHI
AZUMA TAKASHIRO

(54) PRODUCTION OF MACROMONOMER HAVING MULTIPLE BRANCHED STRUCTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a method for producing a macromonomer, useful for multifunctionalizing a polymeric material and having a multi-branched structure.

CONSTITUTION: The method for producing a macromonomer having a multi-branched structure is characterized by radical-copolymerizing a linear macromonomer having a radical-polymerizable group at one terminal of the molecule and other radical-polymerizable monomers in the presence of a mercaptan compound having one functional group selected from the group consisting of hydroxyl group, carboxyl group and amino group, providing a polymer having the functional group at the molecular terminal and then reacting the resultant polymer with a compound having both an ethylenically unsaturated bond and a group reactive with the functional group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3087871

[Date of registration] 14.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 14.07.2003

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-331220

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 8/00	MFV	7167-4J		
2/44	MCR	7442-4J		
// C 0 8 F 299/00	MRN	7442-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-165503

(22)出願日 平成4年(1992)6月2日

(71)出願人 000003034

東亜合成化学工業株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 日比野 浩

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所
内

(72)発明者 東 貴四郎

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所
内

(54)【発明の名称】 多分岐構造を有するマクロモノマーの製造方法

(57)【要約】

【目的】高分子材料の多機能化に有用な多分岐構造を有するマクロモノマーの製造方法の提供。

【構成】ヒドロキシル基、カルボキシル基およびアミノ基からなる群から選ばれた1種の官能基を有するメルカプタン化合物の存在下で、分子の片末端にラジカル重合性を有する直鎖状マクロモノマーおよびその他のラジカル重合性単体をラジカル重合させ、分子の末端に上記官能基を有する重合体を得、該重合体と、エチレン性不飽和結合および上記官能基と反応性の基を併せ有する化合物とを反応させることを特徴とする、多分岐構造を有するマクロモノマーの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ヒドロキシル基、カルボキシル基およびアミノ基からなる群から選ばれた1種の官能基を有するメルカプタン化合物の存在下で、分子の片末端にラジカル重合性基を有する直鎖状マクロモノマーおよび他のラジカル重合性単量体をラジカル重合させ、分子の末端に上記官能基を有する重合体を得、該重合体と、エチレン性不飽和結合および上記官能基と反応性の基を併せ有する化合物とを反応させることを特徴とする、多分岐構造を有するマクロモノマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高分子材料の多機能化に有用な材料であるマクロモノマーの製造方法に関するものであり、本発明の製造方法によって得られる多分岐構造を有するマクロモノマーは、ラジカル重合性を有し、それと他のラジカル重合性単量体と共重合させることにより得られる重合体は、塗料、コーティング剤、接着剤等として好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】高分子材料の多機能化を達成するために、グラフトコポリマーを利用する試みは以前からなされており、好ましい構造を有するグラフトコポリマーを得る一手段として、一般的にマクロモノマー法によるグラフトコポリマーの製造方法と称される、高分子単量体であるマクロモノマーと他の単量体を共重合させる方法が知られている。上記のようなグラフトコポリマーの合成原料となるマクロモノマーの製造については、アイビーシー出版局発行、山下雄也著「マクロモノマーの化学と工業」の第2章「マクロモノマーの合成(39~77頁)」を始め、多くの方法が提案されている。

【0003】しかしながら、従来公知のマクロモノマーは、いずれも基本的に直鎖状のものであって、多分岐状マクロモノマーは知られていない。本発明は、例えばマクロモノマー法によって得られるグラフトコポリマーのような、多数の枝ポリマーを有するグラフトコポリマーの幹ポリマー鎖の片末端にラジカル重合性基が導入された構造を有するか、または例えばマクロモノマーを該マクロモノマーの構成単位と同種の単量体と重合する方法によって得られる、多分岐状ホモポリマーの分子末端にラジカル重合性基が導入された構造を有する多分岐構造のマクロモノマーの製造方法を提供することを目的とした。

【0004】

【課題を解決するための技術】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、ヒドロキシル基、カルボキシル基およびアミノ基からなる群から選ばれた1種の官能基を有するメルカプタン化合物の存在下で、分子の片末端にラジカル重合性基を有する直鎖状マクロモノマー

と、他のラジカル重合性単量体をラジカル重合させ、分子の末端に上記官能基を有する重合体を得、該重合体と、エチレン性不飽和結合および上記官能基と反応性の基を併せ有する化合物とを反応させることを特徴とする、多分岐構造を有するマクロモノマーの製造方法である。以下、本発明について更に詳しく説明する。

【0005】本発明における多分岐構造を有するマクロモノマー（以下多分岐状マクロモノマーという）の合成原料として用いられる直鎖状マクロモノマー（以下原料マクロモノマーという）としては、分子の片末端に（メタ）アクリロイル基、スチリル基、アリル基、ビニルベンジル基、ビニルエーテル基、ビニルアルキルシリル基、ビニルケトン基およびイソペンシル基などのラジカル重合性基を有する直鎖状マクロモノマーが挙げられ、マクロモノマー分子における重合体部分の好ましい数平均分子量は、1,000~30,000であり、より好ましくは1,000~10,000である。上記数平均分子量が1,000未満であると、得られる多分岐状マクロモノマーにおける枝ポリマー鎖が短すぎ、多分岐状ポリマーに固有用な特性が発現されない。一方30,000を超えると、原料マクロモノマーの他のラジカル重合性単量体との共重合性が劣る。

【0006】原料マクロモノマーの重合体部分を構成する単量体としては、ラジカル重合性単量体が好ましく、具体的にはメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、ポリフロロアクリレート、パーフロロアルキルアクリレート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどのシリコン含有（メタ）アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、（メタ）アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、ブタジエン、イソブレン、イソブチレンなどのオレフィン系化合物、ポリエーテルグリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ビニルピリジン、ビニルピロリドンおよび*N*-ビニルカルバゾールなどが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上併用して使用することができる。

【0007】原料マクロモノマーを合成する方法として

10

20

30

40

50

は、例えばリビングアニオン重合により、上記単量体を重合し所望の分子量に到達した時点で、ビニル基等のラジカル重合性基を有する停止剤と反応させる方法（特開昭51-125186号公報）、あるいはカルボキシル基等を有するメルカプタン系ラジカル連鎖移動剤の存在下で、上記単量体をラジカル重合させて得られる分子末端にカルボキシル基等の反応性基を有する重合体と、グリシジル（メタ）アクリレート等を反応させる方法（特公昭43-11224号公報）等が挙げられる。また、その他にグルフトランスファー重合法（特開昭62-62801号公報）およびイニファーター重合法等を用いても良い。本発明における原料マクロモノマーとしては、ラジカル重合法またはアニオン重合法によって製造された重合体骨格の末端に、ラジカル重合性の高い（メタ）アクリロイル基の導入されたマクロモノマーが好ましい。

【0008】原料マクロモノマーとして、市販のマクロモノマーも使用でき、例えば東亜合成化学工業（株）製のポリメチルメタクリレート型マクロモノマー（AA-2、AA-6）、ポリイソブチルメタクリレート型マクロモノマー（AW-6S）、ポリブチルアクリレート型マクロモノマー（AB-6）、ポリスチレン型マクロモノマー（AS-6）、スチレン・アクリロニトリル共重合型マクロモノマー（AN-6）およびポリジメチルシロキサン型マクロモノマー（AK-5、AK-30）、ならびにSartomer社製のポリスチレン型マクロモノマー（Macromer13-KPSMA）などが挙げられる。

【0009】本発明においては、前述のとおり、ヒドロキシル基、カルボキシル基およびアミノ基からなる群から選ばれた1種の官能基を有するメルカプタン化合物の存在下で、上記原料マクロモノマーと他のラジカル重合性単量体をラジカル共重合させることにより、該ラジカル重合において、上記他のラジカル重合性単量体で形成される高分子鎖の末端に上記官能基を有する重合体（以下ブレポリマーという）を得る必要がある。原料マクロモノマーと共重合させる他のラジカル重合性単量体としては、原料マクロモノマーの重合体部分を形成する単量体として挙げたラジカル重合性単量体が使用でき、その使用割合は、目的とする多分岐状マクロモノマーに応じて適宜選択することができるが、原料マクロモノマーおよびその他の単量体の合計量を基準として、5～95重量%が好ましく、より好ましくは30～70重量%である。

【0010】ブレポリマーを得るための重合において用いられるメルカプタン化合物としては、メルカプト酢酸およびメルカプトプロピオン酸などのカルボキシル基含有化合物、メルカプトエタノールなどのヒドロキシル基含有化合物、ならびにアミノエタチオールなどのアミノ基含有化合物が挙げられる。これらのメルカプタン化合物は、それらが含有するチオール基の作用によって、

ラジカル重合において連鎖移動剤として働き、その結果、得られるブレポリマーの主鎖すなわちマクロモノマーと共重合させる他の単量体で形成される高分子鎖（以下単に主鎖という）の片末端に、メルカプタン化合物に由来するカルボキシル基、ヒドロキシル基またはアミノ基から選ばれる一種の官能基が導入される。

【0011】メルカプタン化合物の好ましい使用量は、例えば原料マクロモノマーと他のラジカル重合性単量体の共重合割合で、原料マクロモノマーの量が30～70重量%である場合、マクロモノマー以外の他のラジカル重合性単量体100重量部当り、1～10重量部である。メルカプタン化合物の使用量により、ブレポリマーの分子量が制御でき、本発明において好ましいブレポリマーの数平均分子量は、3,000～50,000である。

【0012】重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルやアゾビスジメチルバレロニトリルなどのアゾ系開始剤が好ましい。有機過酸化化物を用いると、連鎖移動剤として用いられるメルカプタン化合物が有効に作用せず、得られるブレポリマーの純度が劣る。

重合開始剤の好ましい使用量は、例えば原料マクロモノマーと他のラジカル重合性単量体の共重合割合で、原料マクロモノマーの量が30～70重量%である場合、マクロモノマー以外の他のラジカル重合性単量体100重量部当り、0.2～7.0重量部であり、さらに好ましくは1.0～4.0重量部である。重合開始剤の使用量が、0.2重量部未満であると、用いる単量体およびマクロモノマーの重合転化率が劣り、一方7重量部を超えるとブレポリマー中にカルボキシル基を含まない重合体が多く含まれる。

【0013】重合媒体としては、有機溶剤が好ましく、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシメチル、酢酸エトキシエチル、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンおよびN, N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。重合温度は70～100℃程度で良く、また重合時間は通常5～12時間である。

【0014】上記重合によって得られる主鎖の片末端にヒドロキシル基、カルボキシル基およびアミノ基からなる群から選ばれた1種の官能基を有するブレポリマーと、該官能基と反応性の基およびエチレン性不飽和結合を有する化合物（不飽和結合導入用化合物という）とを反応させることにより、多分岐構造を有するマクロモノマーが得られる。不飽和結合導入用化合物としては、グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基を有するラジカル重合性単量体、2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレート等のイソシアネート基を有するラジカル重合性単量体および（メタ）アクリル酸等のカルボキシル基を有するラジカル重合性単量体が挙げられ、それらはブレポリマーが有する官能基の種類に応じて適宜選択して用いられる。例えば、末端官能基としてカル

10

20

30

40

50

ボキシル基を有するブレポリマーに対しては、グリシジル基を有するラジカル重合性単量体を使用でき、ヒドロキシル基を有するブレポリマーに対しては、イソシアネート基を有するラジカル重合性単量体を使用でき、またアミノ基を有するブレポリマーに対しては、上記のいずれの化合物も使用できる。

【0015】末端カルボキシル基を有するブレポリマーとグリシジルを有するラジカル重合性単量体とを反応させる場合、グリシジルを有するラジカル重合性単量体の好ましい使用量は、ブレポリマーにおけるカルボキシル基量の0.90~1.5倍当量である。0.90倍当量未満であると、ブレポリマー末端のカルボキシル基量に対しグリシジル基が過少であり、未反応ブレポリマーが多く残る。一方、1.5倍当量を超える場合は、ブレポリマー末端との反応以外の副反応が起こり、高純度の多分岐状マクロモノマーが得られ難い。

【0016】末端カルボキシル基を有するブレポリマーとグリシジルを有するラジカル重合性単量体との反応には、三級アミン、四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩を触媒として使用するのが好ましく、触媒の好ましい使用量は、ブレポリマー100重量部当り、0.10~3.0重量部である。

【0017】触媒としては、穏和な条件下でも触媒活性のある四級アンモニウム塩や四級ホスホニウム塩が好ましく、具体的にはトリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド等の四級アンモニウム塩、トリフェニルブチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムブロマイドおよびテトラエチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。特に好ましくは、テトラブチルアンモニウムブロマイドおよびテトラブチルホスホニウムブロマイドである。反応温度は60~130℃が好ましく、また反応液中に重合防止剤として、ヒドロキノンやヒドロキノンモノメチルエーテルなどのラジカル重合禁止剤を10~500ppm添加し、かつ空気または酸素ガスを通気すると良い。

【0018】ヒドロキシル基を有するブレポリマーと2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート等のイソシアネート基を有するラジカル重合性単量体との反応には、三級アミンや、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテートなどの有機スズ化合物が触媒として使用できる。また、無触媒でも80~120℃に加熱することで反応させる事ができる。末端アミノ基を有するブレポリマーも上記の方法で多分岐状マクロモノマーを合成できる。

【0019】本発明によって得られる多分岐状マクロモノマーは、原料マクロモノマーに由来する側鎖および他のラジカル重合性単量体からなる主鎖の各高分子鎖に対して、例えば親水性/疎水性、接着性/離形性または硬

質/軟質という関係が得られるようにも、分子設計することができ、かかる多分岐状マクロモノマーを他のラジカル重合性単量体と共重合することにより、さらに高度に分岐構造を有する重合体を容易に合成できる。かくして得られる重合体は、高分子量であるにも拘らず、その溶液粘度が低いため、高固形分濃度で低粘度な溶液型塗料として好適である。

【0020】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、各例における「部」は「重量部」であり、また数平均分子量(Mn)および重量平均分子量(Mw)はゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の値である。

<実施例1>攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管および滴下ロートを備えたフラスコに、メチルメタクリレート(MMAと略す)30部、トルエン150部、片末端メタクリロイル基型ポリMMAマクロモノマー〔東亜合成化学工業(株)製AA-2、Mn=1500、Mw=2800〕70部、メルカプト酢酸1.0部(TGAと略す)を混合溶解したものをフラスコに仕込み、窒素を通気しながら80℃に昇温した。トルエン50部に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBNと略す)0.75部を溶解した開始剤溶液の内、40部を2時間で滴下し、更に1時間重合を継続した後、残りの開始剤溶液10部を加え、85℃で3時間重合を継続し、ブレポリマー溶液を得た。MMAの転化率は98.8%であった。このブレポリマー溶液の一部をメタノールで沈殿精製し、乾燥したものの酸価は5.8mgKOH/gであり、MnおよびMwはそれぞれ9400、77000であった。

【0021】上記ブレポリマー溶液300部にグリシジルメタクリレート(GMAと略す)1.7部およびテトラブチルアンモニウムクロライド0.9部を添加し、空気を吹き込みながら90℃で6時間反応させて、多分岐状マクロモノマーを合成した。得られたマクロモノマーのMnおよびMwは、それぞれ9500、81000であった。

【0022】<実施例2>TGAの代わりに3-メルカプトプロピオン酸(MPAと略す)2.5部、AIBNを1.0部とする他は、実施例1と同様にして酸価16.1mgKOH/g、Mn=3000、Mw=20400のブレポリマーを得、次いでGMA3.7部で実施例1と同様にマクロモノマー化を行ない、Mn=3200、Mw=19000の多分岐状マクロモノマーを得た。

【0023】<実施例3>MMA50部、片末端メタクリロイル基型スチレン・アクリロニトリル共重合体マクロモノマー〔東亜合成化学工業(株)製AN-6、Mn=6000、Mw=13000〕50部およびMPA0.7部を使用し、実施例1と同様にしてブレポリマーを得、次いでGMA1.0部、テトラブチルホスホニウムブ

ロマイド0.9部を用いて、マクロモノマー化を行ない、多分岐状マクロモノマーを得た。このMnは17000であった。

【0024】＜実施例4＞MMA60部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、片末端メタクリロイル基型ポリジメチルシロキサンマクロモノマー〔東亜合成化学工業（株）製AK-30、Mn=25000〕30部およびTGA1.5部をトルエン50部とメチルエチルケトン50部の混合溶媒に溶解させたものを仕込み、溶剤還流下で実施例1と同様に重合させ、プレポリマー溶液を得た。次にGMA2.5部およびテトラブチルホスホニウムクロライド0.9部を使用し、マクロモノマー化反応を行ない、多分岐状マクロモノマーを得た。このMnは7100であった。

【0025】＜参考例1＞攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管および滴下ロートを備えたフラスコに、実施例1で得た多分岐状マクロモノマー20部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート20部、n-ブチルメタクリレート50部、スチレン10部、酢酸ブチル150部およびAIBN1部を仕込み、窒素を通気しながら90℃に加温して6時間重合を行った。重合途中、4時間経過後にAIBNを0.5部追加した。重合終了後、ガスクロマトグラフにより、反応液中のn-ブチルメタクリレートを分析することにより、n-ブチルメタクリレートの重

合率は98.7%であることが分かった。また、ゲルパーミエーション・クロマトグラフィーの測定により、得られた重合体のMn=19,400、Mw=47,600であり、未反応の多分岐状マクロモノマーの量は、仕込みのマクロモノマーの5重量%であることが分かった。

【0026】＜参考例2＞実施例4で得られた多分岐状マクロモノマーを20部使用した以外は、参考例1と同様に重合を行った。上記重合により、Mn=15,200でMw=42,000の重合体を得られ、また未反応マクロモノマーの割合は4重量%であった。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、前述のとおり、側鎖および主鎖、すなわち、原料マクロモノマーに由来する側鎖および他のラジカル重合性単量体からなる主鎖の物性が、例えば親水性／疎水性、接着性／離形性または硬質／軟質というような関係の構造を有する多分岐状マクロモノマーを容易に製造できる。更に、該分岐状マクロモノマーをさらに他のラジカル重合性単量体と共重合することにより、得られる高度に分岐を有する重合体は、高分子量であるにも拘らず、その溶液粘度が低いため、高固形分濃度でしかも低粘度な溶液型塗料、コーティング剤および接着剤等として好適である。また、該重合体は、メラミンやイソシアネート等によって架橋硬化させる際、収縮が極めて少ないという特長がある。